

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/056881 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 2/44, C08K 3/34, 9/08, C09J 7/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013166

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. November 2003 (24.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 59 460.0 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TESA AG [DE/DE]; Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUSEMANN, Marc [DE/DE]; Strehlowweg 48, 22605 Hamburg (DE). ZÖLLNER, Stephan [DE/DE]; Osterkamp 11, 22043 Hamburg (DE).

(74) Anwalt: TESA AG; Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TRANSPARENT ACRYLATE ADHESIVE MASS COMPRISING A FILLER

(54) Bezeichnung: TRANSPARENTE ACRYLATHAFTKLEBEMASSE MIT EINEM FÜLLSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to a transparent acrylate adhesive mass comprising a filler, whereby said acrylate adhesive mass contains a polyacrylate and silicate and/or silica gel particles. The silicate and/or silica gel particles have a maximum size of 50 nm. The acrylate adhesive mass is produced by means of a method in which acrylate and comonomers are polymerised in the presence of at least one organic solvent or in a substance, whereby the silicate and/or silica gel particles are added before or after the polymerisation.

(57) Zusammenfassung: Transparente Acrylathafklebemasse mit einem Füllstoff, wobei die Acrylathafklebemasse ein Polyacrylat und Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel enthält. Die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel weisen dabei eine Grösse von maximal 50 nm auf. Die Acrylathafklebemasse wird durch ein Verfahren hergestellt, bei dem Acrylate und Comonomere in Gegenwart wenigstens eines organischen Lösungsmittels oder in Substanz polymerisiert werden, wobei die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel vor oder nach der Polymerisation zugemischt werden.

WO 2004/056881 A1

Beschreibung**Transparente Acrylathaftklebemasse mit einem Füllstoff**

10

Die Erfindung betrifft eine transparente Acrylathaftklebemasse mit einem Füllstoff und ein Verfahren zur Herstellung der Acrylathaftklebemasse sowie eine Verwendung der Acrylathaftklebemasse.

15 Doppelseitige mit Haftklebemassen beschichtete Haftklebebänder werden zunehmend zur Verbundverklebung eingesetzt. Da in vielen Fällen eine langzeitige Verklebung auch in einem relativ großen Temperaturbereich gewährleistet sein muss, werden dort meistens Acrylathaftklebemassen eingesetzt. Neben der sehr guten Temperaturstabilität besitzen diese Acrylathaftklebemassen auch
20 noch weitere Vorteile, wie z. B. eine sehr geringe Alterung sowie Witterung unter UV-Licht und Sauerstoff-haltiger Atmosphäre. Sehr weiche Acrylathaftklebemassen werden sehr häufig mit Füllstoffen abgemischt, um die Schneidbarkeit des Acrylathaftklebebändes zu gewährleisten. Dies gilt besonders für automatische Dispenseranwendungen. Zumeist werden Fasern (Glasfasern) eingesetzt, die
25 einen verstifenden Effekt besitzen.

30 Durch ökonomische und ökologische Überlegungen besteht zur Zeit der Trend, Haftklebebänder im Hotmeltverfahren herzustellen, da in diesem Prozess Lösemittel weitgehend ausgeschlossen werden können. Weiterhin wird die Produktionszeit durch schnellere Beschichtungsgeschwindigkeiten verkürzt.

In diesem Prozess wird die Einarbeitung von Fasern sehr erschwert, da die Fasern im Hotmelt Agglomerate bilden oder im Extruder Prozess durch die Scherung zerstört werden.

- 5 Daher muss auf alternative Systeme zurückgegriffen werden, wie z. B. konventionelle Füllstoffe, wie Silicate. Diese weisen zwar - bei entsprechender Menge - eine kohäsionsteigernde Wirkung auf, aber führen zu einer Trübung der Acrylathaftklebemasse.
- 10 Es besteht somit ein Bedarf an einem Füllstoff, der sich in der Acrylathaftklebemasse transparent verhält, aber die für Füllstoffe charakteristischen Eigenschaften aufweist.

- 15 Aufgabe der vorliegenden Verbindung ist es daher transparente Acrylathaftklebänder herzustellen, die eine deutlich verbesserte Kohäsion sowie Schneidbarkeit besitzen.

- 20 Die Aufgabe wird durch eine Acrylathaftklebemasse, die ein Polyacrylat und Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel enthält gelöst, wobei die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel eine Größe von maximal 50 nm aufweisen. Durch den Zusatz dieser Füllstoffe wird die Kohäsion der Haftklebemasse gesteigert. Zudem verbessert sich die Schneidbarkeit der Acrylathaftklebänder.

- 25 Die Zugabe von Silicaten als Füllstoff kann zu einer Trübung der Acrylathaftklebemasse führen, um diesen Effekt zu vermeiden werden sehr kleine Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel in die Acrylathaftklebemasse eingebracht. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel eine Größe von maximal 10 bis 30 nm auf. Bei dieser Partikelgröße kommt es zu keiner Trübung der Acrylathaftklebemasse.

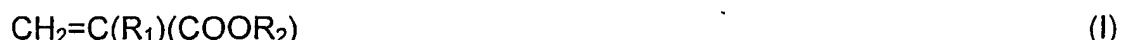
30

Ein weitere Aspekt der zu einer Trübung der Acrylathaftklebemasse führen kann ist die Menge der Füllstoffe, die eingebracht werden. Die Silicat- und/oder Kiesel-

gel-Partikel sind vorzugsweise mit einem Gewichtsanteil von 0,5 bis 25 bezogen auf das reine Silicat/Kieselgel enthalten.

5 Auch die Acrylathaftklebemasse selbst muss eine klare Substanz sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Polyacrylat erhältlich aus einer Comonomerzusammensetzung aus

10 a) Acrylsäure und Methacrylsäure-Derivaten, der allgemeinen Formel (I) mit einem Anteil von 70 bis 100 Gewichtsprozent,



15 wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ist und $\text{R}_2 = \text{H}$ oder eine Alkylkette mit 2 bis 20 C-Atomen, wie Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Isooctyl-, 2-Methylheptyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Dodecyl-, Lauryl-, oder Stearyl(meth)acrylat oder (Meth)acrylsäure sind sowie

20 b) Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen mit einem Anteil von 0 bis 35 Gewichtsprozent.

25 Bevorzugt ist die Vinylverbindung ein Maleinsäureanhydrid, ein Styrol, eine Styrolverbindung, ein Vinylacetat, ein (Meth)acrylamid, ein N-substituiertes (Meth)acrylamid, eine β -Acryloyloxypropionsäure, eine Vinylessigsäure, eine Fumarsäure, eine Crotonsäure, eine Aconitsäure, eine Dimethylacrylsäure, eine Trichloracrylsäure, eine Itaconsäure, ein Hydroxyalkyl(meth)acrylat, ein amino-25 gruppenhaltiges (Meth)acrylat, ein hydroxygruppenhaltiges (Meth)acrylat, ein 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, ein 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, und/oder ein 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat.

30 Weiter bevorzugt ist die Vinylverbindung ein mit Doppelbindung funktionalisierter Fotoinitiator, wobei der Anteil des Fotoinitiators von 0 bis 30 Gewichtsprozent

betragen kann. Durch die Verwendung eines Fotoinitiators wird die Polymerisation erleichtert.

Die Zusammensetzung der Monomere wird so gewählt, dass die resultierenden 5 Acrylathaftklebemassen entsprechend D. Satas [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 1989, Verlag VAN NOSTRAND REINHOLD, New York] haftklebende Eigenschaften besitzen.

Als Füllstoff werden Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel in die Acrylathaftklebemasse 10 eingebracht. Die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel sind vorzugsweise mit einem radikalischen Initiator funktionalisiert. Die Funktionalisierung führt zu einer geringeren Aggregierung der Partikel und somit einer geringeren Anzahl von Konglomeraten, die wiederum die Transparenz der Haftklebemasse reduzieren würde.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel mit einer chemisch gebundenen Polyacrylatschicht umgeben. Es besteht des Weiteren die Möglichkeit die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel vor der Zugabe zu der übrigen Acrylathaftklebemasse mit einem radikalischen 20 Initiator zu funktionalisieren und in einem weiteren Schritt chemisch eine Polymer- schicht auf die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel zu binden. Dabei muss es sich nicht um eine vollständige Polymerschicht handeln, sondern die Polymerisation auf der Oberfläche der Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel kann in einem frühen Stadium abgebrochen werden, bei dem sich erst kleine Büschel von Polymer- 25 strängen auf der Oberfläche gebildet haben, die noch nicht zu einer vollständigen Oberflächenbedeckung führen.

Das Polyacrylat der Acrylathaftklebemasse und der Partikelbeschichtung sind vorzugsweise im Wesentlichen identisch. Dadurch kann eine optimale Einbettung 30 der Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel erzielt werden. Es besteht aber auch die Möglichkeit durch Variation der Partikelbeschichtung die Eigenschaften der Sili-

cat- und/oder Kieselgel-Partikel zu verändern, was sich auf die Scherfestigkeit der Acrylathafklebemasse auswirkt.

- 5 Des Weiteren wird die Aufgabe der Erfindung durch ein Verfahren gelöst, bei dem die Acrylate und Comonomere in Gegenwart wenigstens eines organischen Lösungsmittels oder in Substanz polymerisiert werden, wobei die mit Initiator funktionalisierten Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel zur Polymerisation zugesetzt werden. In einer sehr bevorzugten Auslegung wird für die Polymerisation der Acrylate und Comonomere das identische Initiatorsystem eingesetzt, welches auch chemisch auf der Oberfläche der Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel gebunden ist.

Bei der Polymerisation handelt es sich in einer bevorzugten Ausführung um eine freie radikalische Polymerisation. Diese Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Substanz durchgeführt werden. Es wird dabei so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 6 und 48 h.

- 20 Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methylethylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide und Azoverbindungen eingesetzt. Auch Initiatorgemische können verwendet werden. Bei der Polymerisation können auch Thiole als weitere Regler zur Molekulargewichtssteigerung und Verringerung der Polydispersität eingesetzt werden. Als sogenannte Polymerisationsregler können z. B. Alkohole und Ether verwendet werden.
- 25
- 30 Durch Zugabe von Silicat- und/oder Kieselgel-Partikeln wird die Schneidbarkeit der Acrylathafklebemasse verbessert. Zu große oder zu viele Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel führen jedoch zu einer Trübung der Acrylathafklebemasse.

Deshalb werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel mit einer maximalen Größe von 50 nm, insbesondere von 10 bis 30 nm, zugemischt. Weiter bevorzugt werden Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel mit einem Gewichtsanteil von 0,5 bis 25 bezogen auf das reine Silicat/Kieselgel zugemischt.

Bevorzugt werden die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel in einem vorgeschalteten Prozess mit einem radikalischen Initiator funktionalisiert. Dies erleichtert die Kieselgeloberflächen-induzierte Polymerisation durch die das Polyacrylat chemisch an den Füllstoff gebunden und nach dem Vernetzungsschritt in die Acrylathaftklebemasse eingebaut wird, so dass keine Entmischungsphänomene mehr auftreten können.

Zur Initiator-Funktionalisierung können alle dem Fachmann bekannten radikalischen Initiatoren an die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel chemisch gebunden werden. Der radikalische Initiator kann mit einer Silylethoxy-, Silan- oder Silylchlorid-Verbindung in optionaler Gegenwart eines Katalysators oder einer basischen Substanz mit den Silicat- und/oder Kieselgel-Partikeln umgesetzt werden. Als radikalische Initiatoren eignen sich z. B. Peroxide, Nitroxidverbindungen, sekundäre und tertiäre Bromide (im Allgemeinen alle ATRP Initiatoren [Matyjaszewski et al. Macromolecules 1995, 28, 1721 und Journal of American Society 1995, 117, 5614]) und Azoverbindungen.

Die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel werden vorzugsweise vor oder nach der Polymerisation zugemischt. Dazu werden die mit einem radikalischen Initiator funktionalisierten Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel entweder zu den Monomeren gegeben und dann die Polymerisation gestartet oder die polymerbeschichtete Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel werden erst nach der Polymerisation in die Acrylathaftklebemasse eingebracht. Dazu werden die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel vorzugsweise nach oben beschriebenen Prozess mit einer Polymerbeschichtung versehen (chemisch gebunden), wobei das Polyacrylat der Acrylathaftklebemasse und der Partikelbeschichtung im Wesentlichen identisch sind. Indem die

Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel eine Oberfläche aus dem gleichen Material besitzen, wie die übrige Acrylathaftklebemasse wird auch auf diese Weise eine Sedimentation der Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel verhindert oder zumindest verlangsamt.

5

Neben den konventionellen und käuflich erhältlichen Kieselgel, wie z. B. Degussa Aerosil 200TM, können auch synthetisch geschichtete Silicate, wie z. B., SOMASIFTM ME 100 der Fa. CO-OP Ltd., Japan eingesetzt werden. Nanosphärische Kieselgele werden nach einer Vorschrift von Philipse [Journal Colloid Interface Science 1989, 128, 121-136] hergestellt oder Buining [Journal Colloid Interface Science 1996, 179, 318-321] eingesetzt. Nanosphärische Kieselgele sind aber auch von DuPont kommerziell unter den Markennamen Ludox[®] und SyntonTM mit Partikelgrößen von 5 bis 40 nm erhältlich. Die Partikelgröße des Kieselgels sollte maximal 200 nm betragen und sollte dann weiter auf den gewünschten Bereich gemahlen werden.

Zur Herstellung der Acrylathaftklebemassen können die erfindungsgemäßen Polyacrylat/Polyacrylat-beschichteten Kieselgel-Partikel Mischungen in üblicher Weise modifiziert werden. Beispielsweise können klebrigmachende Harze, wie 20 Terpen-, Terpenphenol-, C5-, C9-, C5/C9- Kohlenwassterstoff-, Pinen-, Inden- oder Kolophoniumharze auch in Kombination miteinander zugesetzt werden. Weiterhin können auch Weichmacher und Alterungsschutzmittel als Zusätze verwendet werden. Des Weiteren können Vernetzer und dem Fachmann bekannte Promotoren zur UV-Vernetzung beigemischt werden. Multifunktionelle Acrylate 25 als Vernetzer und Polymernetzwerke sind besonders geeignet. In der Regel können alle dem Fachmann bekannten Vernetzer für Polyacrylate hinzugesetzt werden.

Die Polymerisation zur Herstellung der Acrylathaftklebemasse kann in Polymerisationsreaktoren durchgeführt werden, die im Allgemeinen mit einem Rührer, mehreren Zulaufgefäß, Rückflusskühler, Heizung und Kühlung versehen sind 30 und für das Arbeiten unter N₂-Atmosphäre und Überdruck ausgerüstet sind.

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Acrylathaftklebemasse erfolgt bevorzugt durch kurzzeitige UV-Bestrahlung im Bereich von 200 bis 400 nm mit handelsüblichen Quecksilber-Hochdruck oder Mitteldrucklampen mit einer Leistung von z. 5 B. 80 bis 160 W/cm erfolgen. Es kann angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit anzupassen oder die Bahn bei Langsamfahrt teilweise abzuschatten, um ihre thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungszeit richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahler.

10 In einer weitern bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Vernetzung der Acrylathaftklebemasse durch ionisierende Strahlung (z. B. Elektronenstrahlung) oder durch eine thermische Vernetzung.

15 Nach der Polymerisation in Lösemittel kann das Polymerisationsmedium unter vermindertem Druck entfernt werden, wobei dieser Vorgang bei erhöhter Temperatur, beispielsweise im Bereich von 80 bis 150 °C durchgeführt wird. Die Acrylathaftklebemasse kann dann in lösemittelfreiem Zustand, insbesondere als Schmelzhaftkleber, eingesetzt werden. In manchen Fällen ist es auch von Vorteil, die erfindungsgemäße Acrylathaftklebemasse in Substanz herzustellen.

20

Ferner wird die Erfindung durch eine Verwendung der Acrylathaftklebemasse zur Herstellung von Acrylathaftklebebandern gelöst.

25 Transparente Acrylathaftklebebänder mit Füllstoffen können im Hotmeltprozess hergestellt werden und besitzen durch die Füllstoffe eine deutlich verbesserte Kohäsion sowie Schneidbarkeit. Als Füllstoffe dienen die oben beschriebene Silicat- und/oder Kisigel-Partikel.

30 Zur Herstellung eines Acylathaftklebebandes kann die Acrylathaftklebemasse in üblicher Weise durch Streichen, Spritzen, Walzen, Rakeln, Gießen, oder Extrudieren, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur – meist im Temperaturbereich

von 20 bis 150 °C – auf übliche Träger aufgebracht werden, beispielsweise auf Papier, Pappe, Holz, Metalle und Kunststofffolien, z. B. aus weichgemachtem PVC, Polyethylen, Polyamiden, Polyethylenglykolteterephthalat oder Polypropylen.

5 Soweit dabei Lösemittel verwendet werden, können diese von den Überzügen leicht, gegebenenfalls bei Raumtemperatur oder wenig erhöhten Temperaturen, im Allgemeinen bei Temperaturen von 20 – 150 °C, insbesondere von 50 – 100 °C, abgedampft werden, wobei in üblicher Weise Heizstrahler oder Warmluftwälzvorrichtungen eingesetzt werden.

10 Zum Blending im Polyacrylat-Hotmelt lassen sich alle dem Fachmann bekannten Mischvorrichtungen einsetzen, wobei insbesondere Doppelschneckenextruder eingesetzt werden.

15 Wenn die polymerbeschichteten Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel nicht in situ während der Polymerisation hergestellt werden, so können sie im Hotmeltprozess vor der Beschichtung an jeder beliebigen Stelle zwischen Ende der Polymerisation und Beschichtung vor der Beschichtungsdüse zugegeben werden.

20 Die Haftklebeeigenschaften nach der Vernetzung werden mit den im Experimenten Teil beschriebenen Testmethoden ermittelt.

Für die Prüfung werden Folien aus Polyethylenglycolterephthalat mit einem Massauftrag von 50 g/m² beschichtet.

25 Sofern für die klebtechnische Ausprüfung gelöste Polymerisate eingesetzt werden, werden die Lösemittel 10 Minuten bei 120 °C im Trockenschrank abgedampft.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

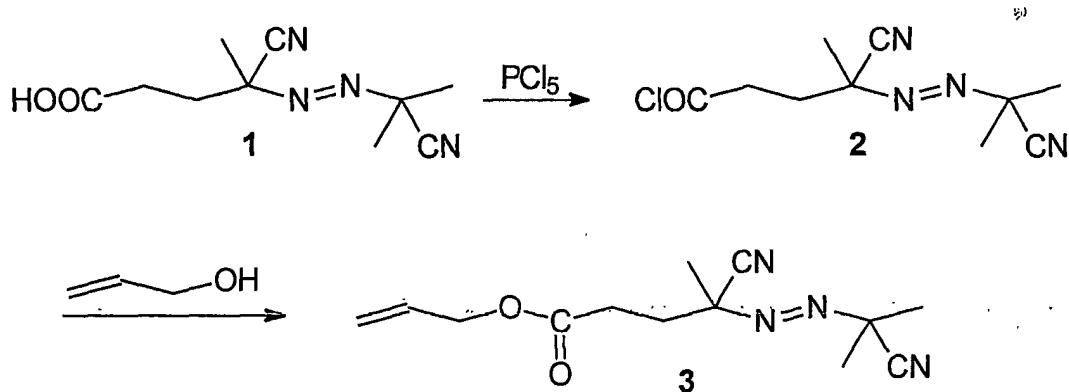
Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind auf die Gesamtmenge der Monomeren bezogen.

5

Die Kieselgel-Partikel wurden von der Fa. DuPont bezogen. Es wurde die Serie Ludox® mit einer Partikelgröße von 22 nm eingesetzt.

Herstellung der azofunktionalisierten Silylverbindung:

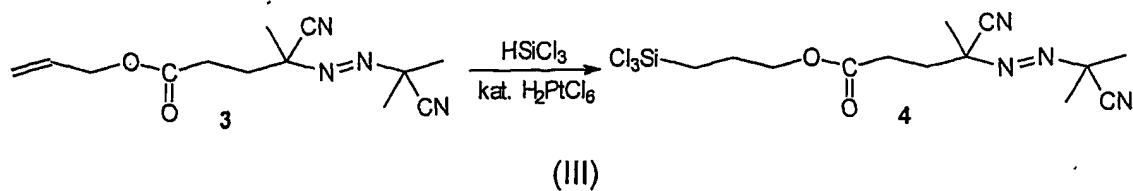
10 Die Herstellung des Allylesters 3 erfolgt, wie im Reaktionsschema (II) dargestellt, nach Prucker und Rühe aus der Carbonsäure 1 über das Zwischenprodukt 2 (Macromolecules 1998, 31, 602-613).



15 (II)

Spektrum von 3: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm): 5,8 – 5,9 (m, 1H); 5,2 – 5,4 (m, 2 H); 4,6 (d, 2H); 2,3 – 2,5 (m, 4 H); 1,69, 1,71, 1,73 (s, 3 H jedes Signal).

20 Die Hydrosilylierung des Allyesters **3** zum Chlorsilan **4** erfolgt, wie im Reaktionsschema (III) dargestellt, nach Husemann und Hawker et al. (Macromolecules 1999, 32, 1424-1431).



5 Immobilisierung des Chlorsilanes 4 zu den Kieselgel-Partikeln:

Die Umsetzung der Kieselgel-Partikel erfolgt nach Husemann und Hawker et al. (Macromolecules 1999, 32, 1424-1431).

10

Testmethoden

Scherfestigkeit (Test A):

Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde, nachdem auf Aluminiumfolie umkaschiert wurde, auf eine glatte Stahloberfläche, die dreimal mit Aceton und 15 einmal mit Isopropanol gereinigt wurde, aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 x 13 mm (Länge x Breite). Anschließend wurde mit 2 kg Anpressdruck das Klebeband viermal auf den Stahlträger gedrückt. Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg Gewicht an dem Klebeband befestigt. Die gemessenen Scherstandzeiten sind in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

20

180° Klebkrafttest (Test B):

Ein 20 mm breiter Streifen einer auf Polyester gecoateten Acrylathaftklebemasse wurde auf Stahl Platten aufgebracht. Der Acrylathaftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde 25 anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahl Platten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

30

Polymerisation der ReferenzbeispieleBeispiel 1:

5 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 250 ml-Glasreaktor wurde mit 0,8 g Acrylsäure (AS), 0,4 g Maleinsäureanhydrid (MSA), 19,4 g n-Butylacrylat (n-BuA), 19,4 g 2-Ethylhexylacrylat (2-EHA), und 30,0 g Aceton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,02 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,02 g AIBN hinzugegeben. Nach 3 und 6 h wurde mit jeweils 15,0 g Aceton/Isopropanol Gemisch verdünnt. Die Reaktion wurde nach 15 48 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Acrylhaftklebemasse wurden dann aus Lösung auf eine Polyethylenterephthalat-Folie (PET-Folie / 23 µm, mit Fluko-Primer) mit 50 g/m² beschichtet und getrocknet. Die Acrylhaftklebemasse wurde mit 30 kGy ESH vernetzt und nach den Testmethoden A und B ausgetestet.

20 Beispiel 2:

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 0,8 g Acrylsäure, 6,0 g Methylacrylat (MA) und 33,2 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die Lösungsmittel- und Initiatormengen wurden beibehalten. Zur Härtung wurde das reine Polyacrylat auf dem Polyester-Träger mit 30 kGy Dosis behandelt. Zur 25 Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 3:

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 4,0 g Acrylsäure und 36,0 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die Lösungsmittel- und Initiatormengen wurden beibehalten. Zur Härtung wurde das reine Polyacrylat auf dem Polyester-Träger mit 30 kGy Dosis behandelt. Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 4:

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 0,8 g Acrylsäure, 34,8 g 2-Ethylhexylacrylat, 4,0 g Methylacrylat und 0,4 g Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Die Lösungsmittel- und Initiatormengen wurden beibehalten. Das Polymer wurde mit 0,5 Gewichtsanteilen eines difunktionellen Urethanacrylates (Genomer 4312™, Fa. Rahn) und 25 Gewichtsanteilen eines hydrierten Kohlenwasserstoffharzes (Norsolene M1080™, Fa. Cray Valley), und 5 Gewichtsanteilen Staybelite® 3-E (Fa. Hercules) abgemischt, getrocknet und mit 50 g/m² auf dem Polyester-Träger ausgestrichen. Das Muster wurde mit 50 kGy Dosis ESH gehärtet. Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 5:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 250 ml-Glasreaktor wurde mit 0,8 g Acrylsäure, 0,4 g Maleinsäureanhydrid, 19,4 g n-Butylacrylat, 19,4 g 2-Ethylhexylacrylat, 2,0 g Azoinitiator-funktionalisiertes Kieselgel und 30,0 g Aceton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,02 g AIBN hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,02 g AIBN hinzugegeben. Nach 3 und 6 h wurde mit jeweils 15,0 g Aceton/Isopropanol Gemisch verdünnt. Die Reaktion wurde nach 48 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Acrylthaftklebemasse wurden dann aus Lösung auf eine PET-Folie (23 µm, mit Fluko-Primer) mit 50 g/m² beschichtet und getrocknet. Die Acrylthaftklebemasse wurde mit 30 kGy ESH vernetzt und nach den Testmethoden A und B ausgetestet.

Beispiel 6:

Es wurde analog Beispiel 5 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 0,8 g Acrylsäure, 6,0 g Methylacrylat, 2,0 g Azoinitiator-funktionalisiertes Kieselgel und 33,2 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die Lösungsmittel- und Initiatormengen wurden

beibehalten. Zur Härtung wurde das reine Polyacrylat auf dem Polyester-Träger mit 30 kGy Dosis behandelt. Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

5 Beispiel 7:

Es wurde analog Beispiel 5 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 0,8 g Acrylsäure, 6,0 g Methylacrylat, 4,0 g Azoinitiator-funktionalisiertes Kieselgel und 33,2 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die Lösungsmittel- und Initiatormengen wurden beibehalten. Zur Härtung wurde das reine Polyacrylat auf dem Polyester-Träger 10 mit 30 kGy Dosis behandelt. Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 8:

Es wurde analog Beispiel 5 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 4,0 g Acrylsäure, 2,0 g Azoinitiator-funktionalisiertes Kieselgel und 36,0 g 2-Ethylhexylacrylat 15 eingesetzt. Die Lösungsmittel- und Initiatormengen wurden beibehalten. Zur Härtung wurde das reine Polyacrylat auf dem Polyester-Träger mit 30 kGy Dosis behandelt. Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

20 Beispiel 9:

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 0,8 g Acrylsäure, 34,8 g 2-Ethylhexylacrylat, 4,0 g Methylacrylat, 5,0 g Azoinitiator-funktionalisiertes Kieselgel und 0,4 g Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Die Lösungsmittel- und Initiatormengen wurden beibehalten. Das Polymer wurde mit 0,5 Gewichtsanteilen eines difunktionellen Urethanacrylates (Genomer 4312TM, Fa. Rahn) und 25 Gewichtsanteilen eines hydrierten Kohlenwasserstoffharzes (Norsolene M1080TM, Fa. Cray Valley), und 5 Gewichtsanteilen Staybelite[®] 3-E (Fa. Hercules) abgemischt, getrocknet und mit 50 g/m² auf dem Polyester-Träger ausgestrichen. Das Muster wurde mit 50 kGy Dosis ES-gehärtet. Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 10:

Ein Acrylathaftklebeband aus Beispiel 7 wurde nach der ES-Vernetzung bei 100 °C für 7 Tage gelagert. Anschließend wurde die Oberfläche untersucht und mit dem Zustand vor der thermischen Lagerung verglichen.

5

In der Tabelle 1 sind die in den Referenzen (Beispiel 1 – 4) eingesetzten Comonomerzusammensetzungen aufgeführt.

Tabelle 1

| Beispiel | AS [%] | 2-EHA [%] | n-BuA [%] | MA [%] | MSA [%] |
|----------|--------|-----------|-----------|--------|---------|
| 1 | 2 | 48,5 | 48,5 | 0 | 1 |
| 2 | 2 | 83 | 0 | 15 | 0 |
| 3 | 10 | 90 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 2 | 87 | 0 | 10 | 1 |

10 Das Harz in Beispiel 4 wurde zusätzlich mit 0,5 Gewichtsanteilen Genomer 4312™, 25 Gewichtsanteilen Norsolene M 1080™ und 5 Gewichtsanteilen Staybelite® Ester 3 E abgemischt. Die Ergebnisse der klebtechnischen Auspräfung der Referenzmuster sind in Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2

| Beispiel | ESH Dosis | KK-Stahl Sofort [N/cm] | SSZ RT 10 N [min] |
|----------|-----------|------------------------|-------------------|
| 1 | 30 kGy | 4,6 | 7250 |
| 2 | 30 kGy | 4,9 | 2720 |
| 3 | 20 kGy | 3,8 | 10000+ |
| 4 | 50 kGy | 6,2 | 250 |

15

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Kieselgel-modifizierten Acrylathaftklebemassen dargestellt.

Tabelle 3

| Beispiel | ESH Dosis | KK-Stahl Sofort [N/cm] | SSZ RT 10 N [min] |
|----------|--------------|------------------------------|----------------------|
| 5 | 30 kGy | 4,4 | +10000 |
| 6 | 30 kGy | 4,8 | +10000 |
| 7 | 30 kGy | 4,4 | +10000 |
| 8 | 20 kGy | 3,6 | +10000 |
| 9 | 50 kGy | 6,0 | 1150 |

Der Vergleich der klebtechnischen Eigenschaften zeigt, dass durch die Kieselgel-Modifizierung die Kohäsion deutlich gesteigert wird. Zudem sinkt die Klebkraft nur marginal. Beispiel 8 zeigt ebenfalls, dass eine bereits sehr gute Kohäsion durch die Kieselgel-Modifizierung nicht zerstört wird. Schneidversuche des Produkts aus Beispiel 9 verdeutlichen, dass die Kieselgelmodifizierung einen positiven Einfluss auf die Schneidbarkeit besitzt. Schneidversuche haben ergeben, dass die erfundene Klebmasse nach längeren Standzeiten nicht mehr so stark auf dem Messer aufzieht und beim Schneiden die Anzahl der Ausrupfungen vermindert wird, so dass die optische Qualität des Haftklebebandes deutlich ansteigt.

In Beispiel 10 wurde gezeigt, dass die Silicalgel-Partikel durch die chemische Bindung der Polymere an der Oberfläche während der ESH-Vernetzung in die Acrylathaftklebemasse eingebaut werden. Dadurch wird die Tendenz der Entmischung eliminiert, so dass die Qualität des Acrylathaftklebebandes auch bei längere Lagerung gleich bleibt. Andere Füllerzusätze sind meistens nicht chemisch in der Acrylathaftklebemasse eingebunden und besitzen daher die Tendenz zur Entmischung an der Oberfläche.

Patentansprüche

1. Transparente Acrylathaftklebemasse mit einem Füllstoff, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Acrylathaftklebemasse ein Polyacrylat und Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel enthält, wobei die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel eine Größe von maximal 50 nm aufweisen.

5 2. Acrylathaftklebemasse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel eine Größe von maximal 10 bis 30 nm
10 aufweisen.

15 3. Acrylathaftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel mit einem Gewichtsanteil von 0,5 bis 25 bezogen auf das reine Silicat/Kieselgel enthalten sind.

20 4. Acrylathaftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyacrylat erhältlich ist aus einer Comonomerzusammensetzung aus

25 a) Acrylsäure und Methacrylsäure-Derivaten, der allgemeinen Formel (I) mit einem Anteil von 70 bis 100 Gewichtsprozent,



25 wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ist und $\text{R}_2 = \text{H}$ oder eine Alkylkette mit 2 bis 20 C-Atomen, wie Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Isooctyl-, 2-Methylheptyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Dodecyl-, Lauryl-, oder Stearyl(meth)acrylat oder (Meth)acrylsäure sind sowie

30 b) Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen mit einem Anteil von 0 bis 35 Gewichtsprozent.

5. Acrylathaftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vinylverbindung ein Maleinsäureanhydrid, ein Styrol, eine Styrolverbindung, ein Vinylacetat, ein (Meth)acrylamid, ein N-substituiertes (Meth)acrylamid, eine β -Acryloyloxypropionsäure, eine Vinylessigsäure, eine
5 Fumarsäure, eine Crotonsäure, eine Aconitsäure, eine Dimethylacrylsäure, eine Trichloracrylsäure, eine Itaconsäure, ein Hydroxyalkyl(meth)acrylat, ein aminogruppenhaltiges (Meth)acrylat, ein hydroxygruppenhaltiges (Meth)acrylat, ein 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, ein 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, und/oder ein 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat ist.

10

6. Acrylathaftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vinylverbindung ein mit Doppelbindung funktionalisierter Fotoinitiator ist.

15

7. Acrylathaftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel mit einem radikalischen Initiator funktionalisiert sind.

20

8. Acrylathaftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel mit einer Polyacrylat-schicht beschichtet sind.

25

9. Acrylathaftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyacrylat der Haftklebemasse und der Partikelbeschichtung im Wesentlichen identisch sind.

30

10. Verfahren zur Herstellung einer Acrylathaftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Acrylate und Comonomere in Gegenwart wenigstens eines organischen Lösungsmittels oder in Substanz polymerisiert werden, wobei die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel zugemischt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel mit einer maximalen Größe von 50 nm, insbesondere von 10 bis 30 nm, zugemischt werden.**

5 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass Silicat und/oder Kieselgel-Partikel mit einem Gewichtsanteil von 0,5 bis 25 bezogen auf das reine Silicat/Kieselgel zugemischt werden.**

10 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel in einem vorgeschalteten Prozess mit einem radikalischen Initiator funktionalisiert werden.**

15 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel während oder nach der Polymerisation zugemischt werden.**

20 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass die Silicat- und/oder Kieselgel-Partikel mit einem Polymer beschichtet werden, wobei das Polyacrylat der Acrylthaftklebemasse und der Partikel- beschichtung im Wesentlichen identisch sind.**

25 16. Verfahren nach einem der Anspruch 10 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung der Acrylthaftklebemasse durch UV-Bestrahlung im Bereich von 200 bis 400 nm erfolgt.**

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung der Acrylthaftklebemasse durch ionisierende Strahlung oder durch eine thermische Vernetzung erfolgt.**

30 18. Verwendung der Acrylthaftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Acrylthaftklebebändern.